



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110357620 A

(43)申请公布日 2019.10.22

(21)申请号 201910736281.X

(22)申请日 2019.08.09

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 彭家卓 李和平 任东升 王攀

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所  
52100

代理人 商小川

(51) Int. Cl.

C04B 35/48(2006.01)

C04B 35/645(2006.01)

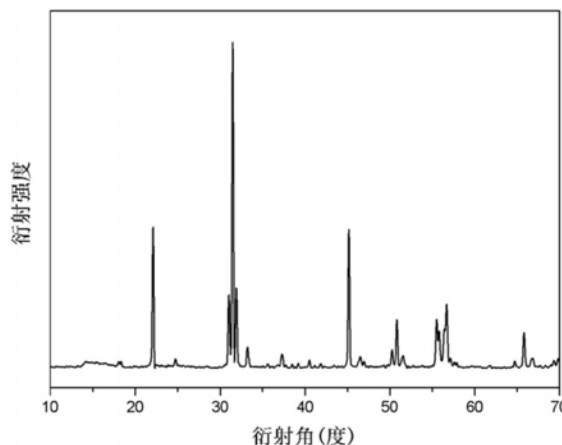
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,所用原料为CaCO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末,按CaZr<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>3-ξ</sub>化学计量比称量配料;原料粉末经过球磨混合、干燥、成型后于高温下煅烧,反复煅烧三次得到铟掺杂锆酸钙粉末;铟掺杂锆酸钙粉末先后经干压和冷等静压成型后得到圆柱状素坯;素坯用钼铂包裹并组装到样品架上,然后在压机中进行高压烧结,即可获得高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷材料。使用本发明所介绍的高压烧结法制备铟掺杂锆酸钙陶瓷材料可以大大降低烧结温度,所制备的铟掺杂锆酸钙陶瓷材料可加工性好、耐腐蚀性能强、能够耐受住较高温度和压力的冲击,适合作为固体电解质材料运用于高压水热体系原位测氢传感器的制作当中。



1. 一种高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述方法步骤为:

按照 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\xi}$  ( $x = 0.05, 0.1$ ) 的化学计量比称取 $\text{CaCO}_3$  (99.90 %)、 $\text{ZrO}_2$  (99.95 %) 和 $\text{In}_2\text{O}_3$  (99.99 %) 反应物粉末;

将反应物粉末倒入球磨罐,并加入无水乙醇和氧化锆磨球进行球磨混合,球磨后干燥、研磨、过筛;

将过筛后的粉末置于刚玉坩埚中在硅钼棒电炉中进行煅烧,反复煅烧三次得到铟掺杂锆酸钙粉体;

将铟掺杂锆酸钙粉体装入自制模具中,使用冷等静压机将粉体压成圆柱状素坯;

将素坯用钽箔包裹后置于氮化硼管中,两端用氮化硼圆片密封,然后装入自制样品架中;

将组装好的样品架置于DS-6×1400t型六面顶压机中进行高压烧结;

砸开样品架,取出样品,清除表面的钽箔,即得到铟掺杂锆酸钙陶瓷材料。

2. 根据权利要求1所述的高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤二中原料粉末的球磨时间为6~12 h。

3. 根据权利要求1所述的高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤二中球磨所用材料配比为:原料粉末:无水乙醇:氧化锆的重量比为1:1:2.5。

4. 根据权利要求1所述的高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤三中煅烧温度和时间分别为1200~1300°C和10~20 h。

5. 根据权利要求1所述的高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤四中使用的模具由橡胶材料制作而成,所使用的冷等静压大小为250 MPa。

6. 根据权利要求1所述的高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤五中的样品架包括叶蜡石块、石墨加热炉、叶蜡石堵头,样品架的组装步骤为:a、选取一块立方体叶蜡石块,在其中心钻一个圆柱形通孔;b、在圆柱形通孔内装一个圆形石墨加热炉;c、将氮化硼密封好的样品放置于石墨加热炉中间;d、在石墨加热炉两端用叶蜡石堵头密封。

7. 根据权利要求1所述的高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤五中氮化硼作为传压介质。

8. 根据权利要求1所述的高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤六中的烧结温度、压力和时间分别为1000~1100°C、0.4~0.8GPa和0.5~1 h。

9. 根据权利要求1所述的高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤七所得的铟掺杂锆酸钙陶瓷材料为没有杂质的单一相陶瓷材料。

## 一种高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种陶瓷材料,尤其涉及一种高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,属于陶瓷材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 无论在自然界,还是在水热合成、核反应堆、火力发电厂等生产实践中,都广泛存在处于各种温压条件的水热体系。在这些水热体系中,氢逸度是极为重要的物理化学参数之一,其经常对体系的物质组成、物理化学性质以及过程的发生与发展有着极为重要的影响。因此,原位监测水热体系中的氢逸度具有非常重要的意义。

[0003] 电解质材料是电化学型氢传感器研究和发展的关键。电化学型氢传感器的性能在很大程度上取决于电解质材料的灵敏度、稳定性以及对氢气的选择性。研究表明,铈酸钡、锆酸钡及锆酸钙等复合氧化物经掺杂和烧结后都表现出一定的质子导电性,但是铈酸钡和锆酸钡基材料均存在一定程度的混合导电现象(比如质子、电子、空穴、氧离子导电等),而铟掺杂锆酸钙陶瓷在700°C以下的温度范围内几乎是纯的质子导体。因此,铟掺杂锆酸钙陶瓷适合作为固体电解质运用于电化学型氢传感器的研制中。

[0004] 目前,已有使用铟掺杂锆酸钙陶瓷作为固体电解质制作成氢传感器的报道,这类氢传感器成功运用于常压高温或者干体系环境中。然而,要想将这类氢传感器运用在高压水热体系环境中,还面临一些技术难题。其中,最难克服的障碍是需要找到适合在高压水热体系这种极端环境下使用的传感器材料。制备铟掺杂锆酸钙陶瓷的传统工艺是采用常压烧结法,而常压烧结制备的铟掺杂锆酸钙陶瓷的化学稳定性、耐高温高压冲击性以及可加工性能都无法满足在高压水热体系环境中使用的要求。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,利用该方法解决了铈酸钡基和锆酸钡基等电解质材料在700°C下不是单纯的质子导体,以及现有技术(常压烧结)制备的铟掺杂锆酸钙陶瓷材料存在烧结温度高,制备的材料耐热耐压冲击性、可加工性和化学稳定性差,无法用于制作高压水热体系原位测氢传感器等问题。

[0006] 本发明的技术方案为:一种高强度铟掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法,所述方法步骤为:

一、按照 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\xi}$  ( $x = 0.05, 0.1$ )的化学计量比称取 $\text{CaCO}_3$  (99.90 %)、 $\text{ZrO}_2$  (99.95 %)和 $\text{In}_2\text{O}_3$  (99.99 %)反应物粉末;

二、将反应物粉末倒入球磨罐,并加入无水乙醇和氧化锆磨球进行球磨混合,球磨后干燥、研磨、过筛;

三、将过筛后的粉末置于刚玉坩埚中在硅钼棒电炉中进行煅烧,反复煅烧三次得到铟掺杂锆酸钙粉体;

四、将铟掺杂锆酸钙粉体装入自制模具中,使用冷等静压机将粉体压成圆柱状素坯;

五、将素坯用钽箔包裹后置于氮化硼管中,两端用氮化硼圆片密封,然后装入自制样品架中;

六、将组装好的样品架置于DS-6×1400t型六面顶压机中进行高压烧结;

七、砸开样品架,取出样品,清除表面的钽箔,即得到钕掺杂锆酸钙陶瓷材料。

[0007] 所述步骤二中原料粉末的球磨时间为6~12 h。

[0008] 所述步骤二中球磨所用原料粉末、无水乙醇、氧化锆的重量比为1:1:2.5。

[0009] 所述步骤三中煅烧温度和时间分别为1200~1300°C和10~20 h。

[0010] 所述步骤四中使用的模具由橡胶材料制作而成。

[0011] 所述步骤四中使用的冷等静压大小为250 MPa。

[0012] 所述步骤五中氮化硼作为传压介质。

[0013] 所述步骤五中的样品架包括叶蜡石块、石墨加热炉、叶蜡石堵头,样品架的组装步骤为:a、选取一块立方体叶蜡石块,在其中心钻一个圆柱形通孔;b、在圆柱形通孔内装一个圆形石墨加热炉;c、将氮化硼密封好的样品放置于石墨加热炉中间;d、在石墨加热炉两端用叶蜡石堵头密封。

[0014] 所述步骤五中的样品架内设置有K型热电偶。

[0015] 所述步骤六中的烧结温度、压力和时间分别为1000~1100°C、0.4~0.8GPa和0.5~1 h。

[0016] 所述步骤七所得的钕掺杂锆酸钙陶瓷材料为没有杂质的单一相陶瓷材料。

[0017] 本发明从氢传感器的关键材料出发,在DS-6×1400t型六面顶压机上制备出高强度的钕掺杂锆酸钙陶瓷材料,获得了一种高强度钕掺杂锆酸钙陶瓷的制备方法。由本发明技术方法制备的钕掺杂锆酸钙陶瓷材料在高压水热体系环境下具有良好的化学稳定性和可加工性能,并且能够耐受住较高温度和压力的冲击。

[0018] 本发明的有益效果是:与现有技术相比,本发明有如下优点:

本发明在高温高压下烧结制备钕掺杂锆酸钙陶瓷材料,烧结温度在1200°C以下,远低于常压下的烧结温度,有效避免了烧结过程中可能发生的钡蒸发和钕蒸发。采用高压烧结法,在烧结过程中加热的同时从六个方向对样品施加了各向均等的压力,不需要添加烧结助剂便能得到耐热耐压冲击性、可加工性和化学稳定性好的陶瓷材料,有效解决了高压水热环境中材料易腐蚀和难密封的问题,烧结得到的陶瓷材料适合作为固体电解质用于制作高压水热体系原位测氢传感器。

[0019] 本发明采用的制备方法具有工艺简单,操作方便,反应时间短,实验条件容易控等优势。

## 附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1制备的钕掺杂锆酸钙陶瓷的X射线衍射图;

图2为本发明实施例1制备的钕掺杂锆酸钙陶瓷的断口形貌图。

## 具体实施方式

[0021] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将参照本说明书附图对本发明作进一步的详细描述。

[0022] 实施例1:按照 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比称取 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 反应物粉末,以无水乙醇作介质球磨混合6 h,再经干燥、研磨和过筛后置于刚玉坩埚中在硅钼棒电炉中 $1200^\circ\text{C}$ 下煅烧10 h,反复煅烧三次后得到铟掺杂锆酸钙粉体;将铟掺杂锆酸钙粉体装入自制模具中,使用冷等静压机在250MPa静水压力下将粉体压成圆柱状素坯( $\Phi 8\text{mm}\times 6\text{ mm}$ );将素坯用钽箔包裹后置于氮化硼管中,两端用氮化硼圆片密封,然后装入自制样品架中,组装方式如下:

- (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为13 mm的圆柱形通孔;
- (2) 圆柱形通孔内装长度为53 mm、外径为13 mm、厚度为0.5 mm的石墨加热炉;
- (3) 将氮化硼密封好的样品放置于石墨加热炉中间;
- (4) 在石墨加热炉两端用叶蜡石堵头密封。

[0023] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6\*1400t大腔体压机中进行高压烧结,设定烧结压力为0.4 GPa,烧结温度为 $1000^\circ\text{C}$ ,烧结时间为0.5 h;烧结完成后,砸开样品架,取出样品,清除表面的钽箔,即得到铟掺杂锆酸钙陶瓷材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的铟掺杂锆酸钙陶瓷材料是单一物相,无杂质相,高压烧结未改变其相组成。

[0024] 实施例2:按照 $\text{CaZr}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比称取 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 反应物粉末,以无水乙醇作介质球磨混合12h,再经干燥、研磨和过筛后置于刚玉坩埚中在硅钼棒电炉中 $1300^\circ\text{C}$ 下煅烧20 h,反复煅烧三次后得到铟掺杂锆酸钙粉体;将铟掺杂锆酸钙粉体装入自制模具中,使用冷等静压机在250MPa静水压力下将粉体压成圆柱状素坯( $\Phi 8\text{mm}\times 6\text{ mm}$ );将素坯用钽箔包裹后置于氮化硼管中,两端用氮化硼圆片密封,然后装入自制样品架中,组装方式如下:

- (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为13 mm的圆柱形通孔;
- (2) 圆柱形通孔内装长度为53 mm、外径为13 mm、厚度为0.5 mm的石墨加热炉;
- (3) 将氮化硼密封好的样品放置于石墨加热炉中间;
- (4) 在石墨加热炉两端用叶蜡石堵头密封。

[0025] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6\*1400t大腔体压机中进行高压烧结,设定烧结压力为0.8GPa,烧结温度为 $1100^\circ\text{C}$ ,烧结时间为1h;烧结完成后,砸开样品架,取出样品,清除表面的钽箔,即得到铟掺杂锆酸钙陶瓷材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的铟掺杂锆酸钙陶瓷材料是单一物相,无杂质相,高压烧结未改变其相组成。

[0026] 实施例3:按照 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比称取 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 反应物粉末,以无水乙醇作介质球磨混合8h,再经干燥、研磨和过筛后置于刚玉坩埚中在硅钼棒电炉中 $1200^\circ\text{C}$ 下煅烧20 h,反复煅烧三次后得到铟掺杂锆酸钙粉体;将铟掺杂锆酸钙粉体装入自制模具中,使用冷等静压机在250MPa静水压力下将粉体压成圆柱状素坯( $\Phi 8\text{mm}\times 6\text{ mm}$ );将素坯用钽箔包裹后置于氮化硼管中,两端用氮化硼圆片密封,然后装入自制样品架中,组装方式如下:

- (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为13 mm的圆柱形通孔;
- (2) 圆柱形通孔内装长度为53 mm、外径为13 mm、厚度为0.5 mm的石墨加热炉;
- (3) 将氮化硼密封好的样品放置于石墨加热炉中间;
- (4) 在石墨加热炉两端用叶蜡石堵头密封。

[0027] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6\*1400t大腔体压机中进行高压烧结,设定烧

结压力为0.8GPa,烧结温度为1100°C,烧结时间为1h;烧结完成后,砸开样品架,取出样品,清除表面的钽箔,即得到铟掺杂锆酸钙陶瓷材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的铟掺杂锆酸钙陶瓷材料是单一物相,无杂质相,高压烧结未改变其相组成。

[0028] 实施例4:按照 $\text{CaZr}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比称取 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 反应物粉末,以无水乙醇作介质球磨混合10h,再经干燥、研磨和过筛后置于刚玉坩埚中在硅钼棒电炉中1300 °C下煅烧10 h,反复煅烧三次后得到铟掺杂锆酸钙粉体;将铟掺杂锆酸钙粉体装入自制模具中,使用冷等静压机在250MPa静水压力下将粉体压成圆柱状素坯( $\Phi 8\text{mm} \times 6 \text{ mm}$ );将素坯用钽箔包裹后置于氮化硼管中,两端用氮化硼圆片密封,然后装入自制样品架中,组装方式如下:

- (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为13 mm的圆柱形通孔;
- (2) 圆柱形通孔内装长度为53 mm、外径为13 mm、厚度为0.5 mm的石墨加热炉;
- (3) 将氮化硼密封好的样品放置于石墨加热炉中间;
- (4) 在石墨加热炉两端用叶蜡石堵头密封。

[0029] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6\*1400t大腔体压机中进行高压烧结,设定烧结压力为0.4 GPa,烧结温度为1100°C,烧结时间为0.5 h;烧结完成后,砸开样品架,取出样品,清除表面的钽箔,即得到铟掺杂锆酸钙陶瓷材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的铟掺杂锆酸钙陶瓷材料是单一物相,无杂质相,高压烧结未改变其相组成。

[0030] 实施例5:按照 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比称取 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 反应物粉末,以无水乙醇作介质球磨混合12h,再经干燥、研磨和过筛后置于刚玉坩埚中在硅钼棒电炉中1200 °C下煅烧20 h,反复煅烧三次后得到铟掺杂锆酸钙粉体;将铟掺杂锆酸钙粉体装入自制模具中,使用冷等静压机在250MPa静水压力下将粉体压成圆柱状素坯( $\Phi 8\text{mm} \times 6 \text{ mm}$ );将素坯用钽箔包裹后置于氮化硼管中,两端用氮化硼圆片密封,然后装入自制样品架中,组装方式如下:

- (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为13 mm的圆柱形通孔;
- (2) 圆柱形通孔内装长度为53 mm、外径为13 mm、厚度为0.5 mm的石墨加热炉;
- (3) 将氮化硼密封好的样品放置于石墨加热炉中间;
- (4) 在石墨加热炉两端用叶蜡石堵头密封。

[0031] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6\*1400t大腔体压机中进行高压烧结,设定烧结压力为0.4 GPa,烧结温度为1100°C,烧结时间为0.5 h;烧结完成后,砸开样品架,取出样品,清除表面的钽箔,即得到铟掺杂锆酸钙陶瓷材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的铟掺杂锆酸钙陶瓷材料是单一物相,无杂质相,高压烧结未改变其相组成。

[0032] 实施例6:按照 $\text{CaZr}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比称取 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3$ 反应物粉末,以无水乙醇作介质球磨混合12h,再经干燥、研磨和过筛后置于刚玉坩埚中在硅钼棒电炉中1300 °C下煅烧10 h,反复煅烧三次后得到铟掺杂锆酸钙粉体;将铟掺杂锆酸钙粉体装入自制模具中,使用冷等静压机在250MPa静水压力下将粉体压成圆柱状素坯( $\Phi 8\text{mm} \times 6 \text{ mm}$ );将素坯用钽箔包裹后置于氮化硼管中,两端用氮化硼圆片密封,然后装入自制样品架中,组装方式如下:

- (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为13 mm的圆柱形通孔;
- (2) 圆柱形通孔内装长度为53 mm、外径为13 mm、厚度为0.5 mm的石墨加热炉;

(3) 将氮化硼密封好的样品放置于石墨加热炉中间；

(4) 在石墨加热炉两端用叶蜡石堵头密封。

[0033] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6\*1400t大腔体压机中进行高压烧结,设定烧结压力为0.8GPa,烧结温度为1000°C,烧结时间为1h;烧结完成后,砸开样品架,取出样品,清除表面的钽箔,即得到钢掺杂锆酸钙陶瓷材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的钢掺杂锆酸钙陶瓷材料是单一物相,无杂质相,高压烧结未改变其相组成。

[0034] 本发明未详述之处,均为本技术领域技术人员的公知技术。最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

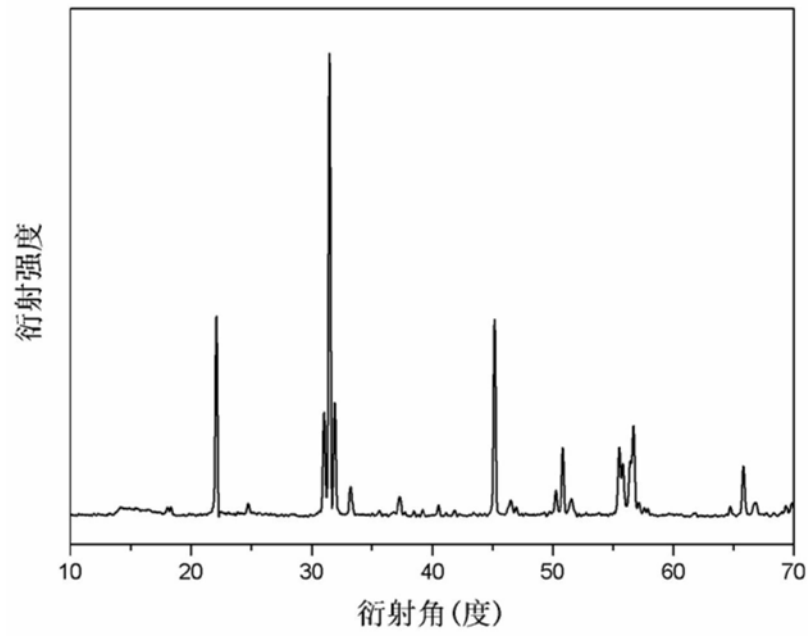


图1

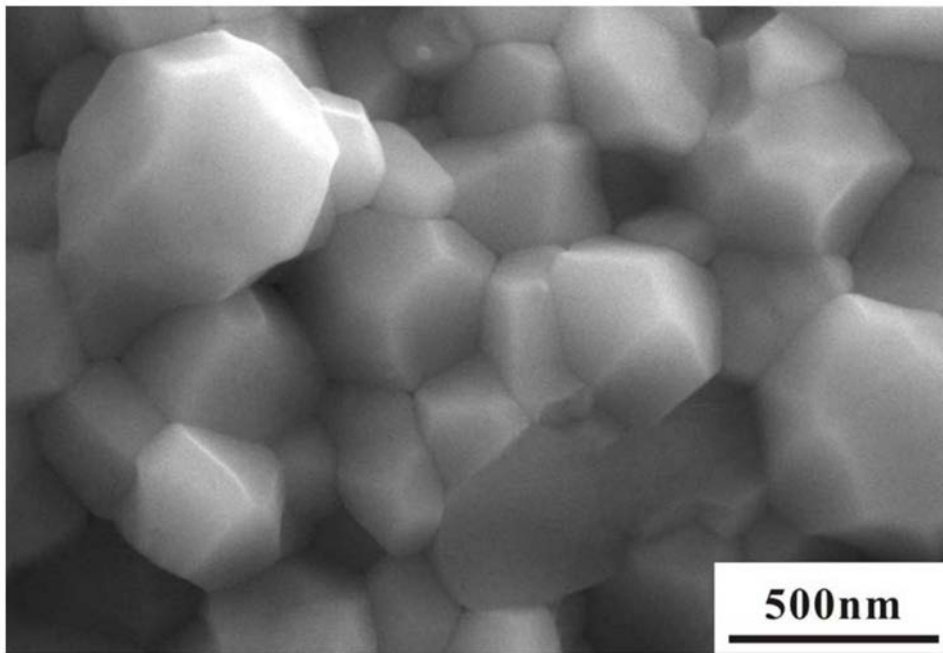


图2